

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации Акимова Акима Семеновича «Гидродесульфирование сернистых соединений дизельных фракций и модельных соединений в присутствии массивных сульфидных катализаторов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия.

Задача повышения качества моторных топлив до требований технического регламента решается за счет непрерывного ужесточения требований к содержанию серы в моторных топливах. В этой связи создание новых катализаторов гидроочистки относится к числу приоритетных задач современной нефтехимии. В последние годы прогресс в этом направлении связывают с использованием массивных катализаторов, содержащих сульфиды переходных металлов. Для получения массивных катализаторов используют методы соосаждения соответствующих солей-прекурсоров активных компонентов, мицеллярный синтез псевдогетерогенных катализаторов, механохимический синтез.

В работе А.С. Акимова предложен оригинальный подход для создания безотходных технологий синтеза массивных сульфидных катализаторов. Судя по содержанию автореферата, автору удалось получить массив данных, имеющих несомненную научную новизну и практическую значимость. В работе впервые, в одну стадию, из крупнодисперсных порошков MoS_2 , $\text{Ni}(\text{Co})$, а также наноразмерных детонационных алмазов, электровзрывного псевдобемита и карбида молибдена синтезированы новые массивные 4-х, 3-х, 2-х и 1-компонентные сульфидные катализаторы, обладающие высокой активностью в процессах гидроочистки дизельных фракций (уровень остаточной серы менее 10 ppm) и в реакциях гидрогенолиза серосодержащих соединений (менее 3 ppm). Основное содержание опубликовано в 2 статьях в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ, защищено 1 патентом, а также доложено и обсуждено на многочисленных Международных и Всероссийских профильных конференциях.

В качестве замечания можно отметить следующее:

1. Логичнее было представить вначале результаты исследования реакции гидрогенолиза модельных сероароматических соединений в присутствии моно- и поликомпонентных массивных сульфидных каталитических систем (изучение влияния времени механоактивации, соотношения и состава исходных реагентов, различных способов активирования на гидродесульферирующую способность массивных катализаторов), а вторую часть работы посвятить изучению активности поликомпонентных каталитических систем в процессах гидроочистки прямогонных дизельных фракций, используя закономерности, выявленные в первой части исследований.
2. Высокую гидродесульферирующую способность в реакции гидрогенолиза модельных соединений дибензотиофена и 4.6-диметилдобензотиофена ($\text{So}=500$ ppm) показали следующие образцы:

- монокатализатор состава $\text{MoS}_2 + \text{CH}_3\text{OH}$ (соотношение 38:1; время МА=8 ч, $S_{\text{ост}}$ в составе продуктов 3 ppm);
- двухкомпонентная каталитическая система $\text{Ni} + \text{MoS}_2$ ($\text{Ni}:\text{MoS}_2=1:10$, время МА=4 ч, $S_{\text{ост}}=15-16$ ppm);
- трехкомпонентная каталитическая система $\text{Co} + \text{HA} + \text{MoS}_2$ ($\text{Co}:\text{HA}:\text{MoS}_2=1:1:5$, время МА=2 ч, активирование газовой смесью $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$, $S_{\text{ост}} = 32$ ppm).

К сожалению, данные по активности двух первых образцов в процессах гидроочистки прямогонных дизельных фракций не представлены, а для образца катализатора состава $\text{Co} + \text{HA} + \text{MoS}_2$ при гидроочистке дизельной фракции ДФ-2 ($S_{\text{исх}} = 2,082\%$, $S_{\text{ост}}=90$ ppm) использованы другие условия механоактивации (МА=8 ч) и способ активирования (ДМДС).

3. В табл. 3 автор сравнивает результаты гидроочистки дизельной фракции ДФ-2, полученные на катализаторах АК-6 ($\text{Co} + \text{HA} + \text{MoS}_2=1:1:5$, активирование ДМДС, $S_{\text{ост}}=90$ ppm) и ФК-10 ($\text{Co} + \text{HA} + \text{MoS}_2=1:3:3$, активирование в атмосфере H_2 , $S_{\text{ост}}=49$ ppm) и делает предположение о том, что более глубокое гидродесульфирование на ФК-10, «возможно, обусловлено более эффективным активированием катализатора в восстановительной атмосфере водорода». На мой взгляд, делать такой вывод некорректно, т.к. образцы имеют разный состав (различное содержание **HA** и **MoS₂**) и разные условия активирования.

Небольшие неточности:

1. В п. «Тестирование катализаторов» (с.8 автореферата) указана $T=320-360^\circ\text{C}$, а по представленным результатам - $320-390^\circ\text{C}$;
2. В табл.2: Общее содержание АУ (моно+ди+три+ПАУ): для ДФ-1 не 30,86 (в автореферате), а 40,24 мас.%, а для ДФ-2 не 35,91, а 48,9 мас.%. Кроме того, с учетом ошибки хроматографических расчетов, сотые доли мас.% указывать не следовало бы.

Пожелания:

1. На катализаторе В-309 ($\text{PCB} + \text{Ni} + \text{HA} + \text{MoS}_2=4:1:3:3$, активирование в атмосфере водорода) в результате гидроочистки фракции ДФ-1 с $S_{\text{исх}}=11\ 810$ ppm достигнуто ультранизкое значение $S_{\text{ост}}=10$ ppm (табл. 5). Данный образец желательно было бы испытать в условиях гидроочистки дизельной фракции ДФ-2, которая в сравнении с фракцией ДФ-1, помимо почти двукратного превышения содержания по сере, содержит еще большее количество ароматических и полиароматических углеводородов, как известно, понижающих активность катализаторов.

В целом представленная диссертационная работа является законченным исследованием, выполнена на высоком методическом уровне с привлечением широкого набора физико-химических методов анализа, впечатляет объемом представленного материала.

Считаю, что по своей актуальности, научной новизне, практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов, проведенные исследования

соответствуют п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утверждено постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842) и ее автор, Акимов Аким Семенович, заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – «Нефтехимия».

Старший научный сотрудник лаборатории
Химии нефти и нефтехимического синтеза
кандидат химических наук

Букина Зарета Муратовна

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева
Российской академии наук
119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.29
e-mail: bukina@ips.ac.ru
телефон (495) 955-41-52

Подпись к.х.н., З.М. Букиной заверяю
ученый секретарь ИНХС РАН, к.х.н.



И.С.Калашникова